

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-109228

(43)Date of publication of application : 30.04.1996

(51)Int.Cl.

C08F255/02

C08F259/02

C08J 3/00

D06M 11/32

D06M 14/18

D06P 5/00

D06P 5/00

D06P 5/00

D06P 5/00

D06P 5/20

(21)Application number : 06-201409

(71)Applicant : KANAZAWA HITOSHI

(22)Date of filing : 03.08.1994

(72)Inventor : KANAZAWA HITOSHI

(30)Priority

Priority number : 05255103

Priority date : 18.09.1993

Priority country : JP

(54) METHOD OF SURFACE-MODIFYING POLYMERIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To achieve the modification of the surface properties of a polymeric material and the improvement in its dyeability, more particularly to modify the surface properties of a polyolefin material, a polyvinyl chloride material, polystyrene, polyvinyl chloride or the like without detriment to its strengths.

CONSTITUTION: The method essentially consists of the steps of a surface activation treatment and grafting a vinyl monomer onto the polymer. The activation treatment is selected from among an ozone treatment, a plasma treatment, a corona discharge treatment, a high-voltage discharge treatment, an ultraviolet irradiation treatment and other surface activation treatments. It is possible to use ultraviolet irradiation or a catalyst to effect the grafting. When an amide compound is used as the grafting compound, the surface of the polymeric material can be further surface-modified by subjecting the amide group of the grafting compound to the Hofmann rearrangement.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3234721

[Date of registration]

21.09.2001

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-109228

(43)公開日 平成8年(1996)4月30日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 255/02	MQD			
259/02	MQ J			
C 0 8 J 3/00				
D 0 6 M 11/32				

D 0 6 M 7/ 02

A

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-201409

(22)出願日 平成6年(1994)8月3日

(31)優先権主張番号 特願平5-255103

(32)優先日 平5(1993)9月18日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 393020340

金澤 等

福島県福島市野田町5丁目7-3-106

(72)発明者 金澤 等

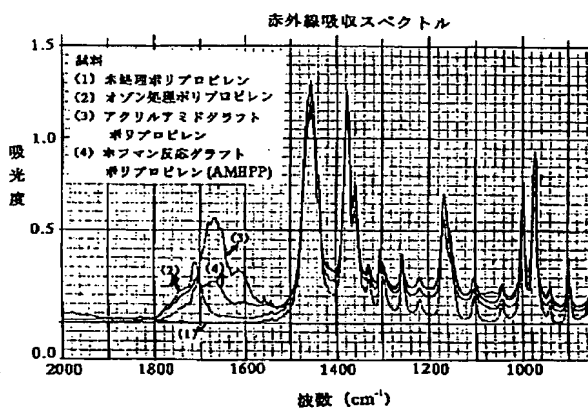
福島県福島市野田町5丁目7番3号106

(54)【発明の名称】 高分子材料の表面改質方法

(57)【要約】

【目的】高分子材料の表面特性の改質と染色性の改良、特にポリオレフィン材料、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン等の表面特性を、その強度低下をともなわずに改質すること。

【構成】高分子材料の表面を、少なくとも(1)表面活性化処理工程、および(2)ビニル単量体のグラフト化工程を用い、この順序で処理することによって改質する方法。活性化処理は、オゾン処理・プラズマ処理・コロナ処理・高圧放電処理・紫外線照射その他の表面活性化処理方法から選択する。グラフト化に際して、紫外線照射または触媒を使用することが出来る。グラフト化に用いる化合物として、アミド基を有する化合物を使用した場合、(3)グラフト化した化合物のアミド基をホフマン転位させることによって高分子材料の表面をさらに改質することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子材料の表面を、(1) 活性化する工程、(2) ビニル単量体をグラフト化する工程により、この順に処理することを特徴とする高分子材料の表面改質方法。

【請求項2】 高分子材料の表面を、(1) 活性化する工程、(2) アミド基を有するビニル単量体をグラフト化する工程および、(3) 工程2によりグラフト化したアミド基をホフマン転位する工程により、この順に処理することを特徴とする高分子材料の表面改質方法。

【請求項3】 工程(1)において活性化する工程が、プラズマ処理、オゾン処理、紫外線照射処理、コロナ処理、高圧放電処理から成る群から選ばれた少なくとも1種の処理方法を含むことを特徴とする請求項1または2記載の高分子材料の表面改質方法。

【請求項4】 工程(2)において、紫外線を照射しつつグラフト化することを特徴とする請求項1ないし3記載の高分子材料の表面改質方法。

【請求項5】 工程(2)において、触媒の存在下にグラフト化することを特徴とする請求項1ないし3記載の高分子材料の表面改質方法。

【請求項6】 高分子材料がポリオレフィンである請求項1ないし5記載の高分子材料の表面改質方法。

【請求項7】 高分子材料がオレフィン以外のビニル化合物またはビニリデン化合物または炭素-炭素二重結合を有する化合物の単独重合体または共重合体である請求項1ないし5記載の高分子材料の表面改質方法。

【請求項8】 高分子材料の表面改質方法が染色の前処理としての方法である請求項1ないし7記載の高分子材料の表面改質方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、合成高分子、天然高分子、それらの混合物または改質物などの高分子材料の表面改質方法に関するものである。特に、染色性、塗装性、メッキ性、印刷性、親水性、疎水性、接着性等の改良に関するものである。特に、通常の染色方法では染色できないポリオレフィン材料の表面改質および染色性の改良に有効である。

【0002】

【従来の技術】ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン材料やポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデンなどのビニルまたはビニリデンポリマー類、フェノール樹脂系繊維、ポリアラミド系材料などは、化学構造的に極性が低く、結晶性が高いため、その表面へのメッキ、接着、塗装、印刷、染色が困難である。このため、表面改質処理が必要なことが多い。

【0003】特に、ポリプロピレン材料は軽さ、強さ、耐薬品性等に優れており、発明当初、繊維として使用する場合は、「夢の繊維」と言われた。しかし、化学的の不

活性、非極性、および高結晶性のため、表面加工が困難であり、また実用的な染色法がない。そのために繊維としての用途は布団綿や縫い糸などに限られている。現在、ポリプロピレン材料は安価に製造することが可能であり、主に成形品として使用されている。

【0004】一般に、ポリプロピレン材料やポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデンなどの着色は、ポリマー原料に顔料を練り込むことによって行われている。他の繊維(天然繊維、レーヨン、アセテート、ナイロン、アクリル、ポリエステルなど)のように、自由な染色は不可能である。その染色性の改良は幾つか試みられている。例えば、(1)ポリプロピレンに、他のポリマーをブレンドする方法(例えば、特公昭53-22109、特開昭63-182480、特開平1-118683)、(2)プロピレンと官能基をもつ別のモノマーを共重合させる方法(特公平3-68149)、(3)ポリプロピレンに金属化合物を導入する方法(特開昭48-99472)、(5)染色法そのものの改良(特公昭56-52152、特開平1-16890)などがある。

【0005】ポリプロピレン成形物の表面処理による改質は幾つか試みられている。例えば、ポリプロピレン成形物をオゾン酸化することによって、メッキ性、塗装性、接着性を改良する方法(特公平3-103448)が検討されている。しかし、発明者の検討によれば、オゾン酸化を繊維やフィルムのような細い(または薄い)材料の処理に適用した場合、表面特性は改質されるが、強度低下が著しいために実用に供さないとと言える。また、オゾン酸化処理のみでは一般的な染色は可能とならない。

【0006】この他、高分子材料のプラズマ処理による表面改質は効果的であり、工業化されている。例えば、ポリエステル、アクリル、ナイロンの繊維にメタクリル酸メチルや四ふつ化エチレン、スチレンなどをプラズマ重合または放電グラフト重合させて表面特性を改良した例がある(特公昭61-35309)。また、ポリプロピレンを始めとするポリオレフィン類についても、プラズマ処理によって表面特性を改良することがなされている。

【0007】ポリプロピレンの分子鎖に他のモノマーをグラフト共重合させる方法は一部試みられているが、ポリプロピレンを融解または溶液としてから反応させることが多い。これでは生成物を新たに成形する必要があり不経済である。また材料そのものがポリプロピレンの分子構造の変化したものである。

【0008】ポリプロピレンやポリエチレンの成形物に対する紫外線照射によるアクリルアミドのグラフト化の検討もなされたことがある。しかし、材料表面の不活性と含有される添加剤のために、反応率は極めて乏しく、表面のぬれ特性が変わることが認められているが、測定

可能な重量増加は認められなかった。

【0009】なお、紫外線照射によりポリエチレンにメタクリル酸メチルをグラフト化し、次にアクリルアミドをグラフト化させるという方法も検討されている。

【0010】いずれの場合も、グラフト化を促進させるべく反応条件を厳しくすると、材料強度の低下が著しくなるという問題があった。反応条件が比較のおだやかで、高いグラフト率(数%~数十%)が得られる容易な方法は確立されていないと言える。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、簡単な方法で多くの高分子材料の表面特性を改良する方法を見出すことである。特に、ポリオレフィン類、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデンなどの染色性、塗装性、メッキ性、接着性、親水性、帯電防止性等の改質を達成することに重点を置く。ポリオレフィン材料は化学変化を受けにくいので、その表面改質法は、他の多くの高分子材料に適用可能とみなされる。そのために、既に広範に用いられている表面活性化処理法の活用、および取扱が不便な材料を使用することがなく、また加圧、減圧、加熱等の設備投資およびエネルギー消費を必要としない経済的な方法が求められている。特に、これらの処理において、材料本来の強度を保持できるような方法が要請されている。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、高分子材料の表面特性を、通常の染色方法で染色することが可能な程度に改善するためには、材料表面の活性化と、ビニル単量体のグラフト化の二つの工程を組み合わせることが有効であることを見いだした。

【0013】さらに、染色性等の表面特性をいっそう向上させるために、グラフト化の過程において、アミド基を有するビニル単量体をグラフト化した後にホフマン転位(ホフマン反応)を行うことが有効であることを見いだした。

【0014】すなわち、本発明は、高分子材料の表面を、(1)活性化する工程、(2)ビニル単量体をグラフト化する工程により、この順に処理することを特徴とする高分子材料の表面改質方法；

【0015】あるいは、工程(2)においてアミド基を有するビニル単量体をグラフト化し、ついで工程(3)にて該アミド基をホフマン転位する工程により、この順に処理することを特徴とする高分子材料の表面改質方法；および

【0016】これらの高分子材料の表面改質法が、染色の前処理としての方法であることを特徴とする高分子材料の染色方法；に関するものである。

【0017】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0018】「高分子材料」本発明でいう高分子材料とは、合成高分子、天然高分子、またはそれらの混合物や

改質物など、汎用されている高分子物質の多くが対象となる。

(1)合成高分子とは、熱可塑性高分子および熱硬化性高分子の何れも含む。合成方法によって、(1)付加重合体、すなわち、オレフィン、オレフィン以外のビニル化合物、ビニリデン化合物、炭素-炭素二重結合を有する化合物の単独重合体または共重合体、またはこれらの混合物や改質物、(2)重縮合体すなわち、ポリエステル、ポリアミド、ポリアラミドなどの単独重合体または共重合体、またはこれらの混合物や改質物、(3)付加縮合体、すなわちフェノール樹脂(カイノールを含む)、尿素樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂などの単独重合体または共重合体、またはこれらの混合物や改質物、(4)重付加生成物、すなわちポリウレタン、ポリ尿素などの単独重合体または共重合体、またはこれらの混合物や改質物、(5)開環重合体、すなわちシクロプロパン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ラクトン、ラクタムなどの単独重合体または共重合体、またはこれらの混合物や改質物、(6)環化重合体、すなわちジビニル化合物(例：1、4-ペンタジエン)やジイン化合物(例：1、6-ヘプタジイン)などの単独重合体または共重合体、またはこれらの混合物や改質物、(7)異性化重合体、例えば、エチレンとイソブテンの交互共重合体、(7)電解重合体、すなわち、ピロール、アニリン、アセチレンなどの単独重合体または共重合体、またはこれらの混合物や改質物、(8)アルデヒドやケトンのポリマー、(9)ポリペプチド、などの材料が含まれる。さらに、(11)天然高分子、すなわち、セルロース、タンパク質、多糖類などの単独物または混合物や改質物など、が含まれる。

【0019】「ポリオレフィン」本発明においてポリオレフィンとは、特に限定されたものではなく、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-2、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1等の任意の α -オレフィンの単独重合体もしくはこれらの2種以上の共重合体、またはこれらの単独重合体およびまたは共重合体の混合物を適宜使用することができる。特に好ましくは、ポリエチレン、エチレンと他の α -オレフィンの共重合体、ポリプロピレン、プロピレンとエチレン等の他の α -オレフィンとの共重合体もしくはランダム共重合体である。

【0020】「オレフィン以外のビニル化合物またはビニリデン化合物または炭素-炭素二重結合を有する化合物」ビニル化合物とはビニル基を有する化合物であり、塩化ビニル、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸エステル、酢酸ビニル、ビニルエーテル類、ビニルカルバゾール、アクリロニトリルなどが挙げられる。ビニリデン化合物とはビニリデン基を含む化合物であり、塩化ビニリデン、ふっ化ビニリデン、イソブチレンなどがあげられる。炭素-炭素二重

結合を有する化合物とは、ビニル基およびビニリデン基以外の炭素-炭素二重結合を有する化合物を示し、無水マレイン酸、クロトン酸、四ふっ化エチレン、三ふっ化塩化エチレンなど、および二重結合を二個以上含む化合物、例えば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、などが含まれる。

【0021】本発明の効果を著しく損なわない範囲で、高分子材料は、安定剤、造核剤、難燃剤、充填剤、発泡剤等および高分子材料に通常添加される各種添加剤を含

【0022】「高分子材料の形状」本発明において、表面改質処理を施される高分子材料の成形物とは、その形状に制限はない。繊維状、織物、不織布、布状、フィルム状、シート状、管状、棒状、中空容器状、箱状、発泡体、積層体いずれも使用できる。特に、染色性能の改善の観点からはポリプロピレン等の繊維状成形物が好ましい。

【0023】「活性化工程」活性化工程とは、高分子材料に対して、オゾン処理、紫外線照射処理、各種放電処理等を行い、材料の表面に酸素、窒素などを含む官能基または不飽和結合等を導入する工程である。この工程において、ビニル単量体や他の有機化合物を存在させる必要はない。活性化工程の目安として、処理した高分子材料の赤外線吸収スペクトルの測定が有効である。例えば、導入されたカルボニル基に基づく吸収の吸光度と未変化の結晶部分の構造に基づく吸収の吸光度の比を、ベースライン法により求めて、酸化の程度を知ることができる。この比から、酸化がごく微量起こったことが確認される程度が好ましい。実施例1と5に示したポリプロピレン繊維の場合は、導入されたカルボニル基に基づく 1710 cm^{-1} 付近の吸光度と未変化の結晶部分メチル基に基づく吸収の 973 cm^{-1} での吸光度の比が0.2以下であることが好ましい。実施例4に示したポリ塩化ビニル繊維の場合は、カルボニル基に基づく 1736 cm^{-1} 付近の吸光度と未変化の結晶部分C-C1基に基づくとみられる 700 cm^{-1} 付近の吸収の吸光度の比が、0.2以下であることが好ましい。

【0024】活性化工程は、公知の各種方法によって行うことができるが、オゾン処理、プラズマ処理、紫外線照射処理、高圧放電処理、コロナ放電処理等の表面活性化処理方法から適宜選択することが好ましい。

【0025】表面活性化工程の処理前には、ポリオレフィンおよび他の高分子材料の表面を、適当な液体で洗浄することが好ましい。例えば、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどはトルエンで洗浄後、アルコール等で洗浄することが好ましい。ナイロン、ポリエステル、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリウレタンなどはアルコールで洗浄できる。セルロース製品、すなわち綿、

麻、レーヨンなどは洗剤で洗浄後、アルコールで洗浄するのが好ましい。

【0026】「オゾン処理工程」高分子材料の表面をオゾンで処理することは、成形物の表面をオゾン分子と接触させて、酸化反応を主とする改質反応を行うことを目的としている。

【0027】オゾン処理は、高分子材料をオゾンに暴露することによって行われる。暴露方法は、オゾンが存在する雰囲気中に所定時間保持する方法、オゾン気流中に所定時間暴露する方法等適宜の方法で行うことができる。

【0028】オゾンは、空気、酸素ガス、または酸素添加空気等の酸素含有気体をオゾン発生装置に供給することによって発生させることができる。得られたオゾン含有気体を、高分子材料を保持してある容器、槽等に導入して、オゾン処理を行う。オゾン含有気体中のオゾン濃度、暴露時間、暴露温度の諸条件は、ポリオレフィンおよび他の高分子材料の種類および表面改質の目的に応じて適宜定めることができる。

【0029】オゾン処理の条件は、高分子材料の種類と形状等により異なる。酸素または空気の気流を用い、流量 $20\sim2000\text{ ml/min}$ で、 $1\sim200\text{ mg/l}$ の濃度のオゾンを発生させて、温度 $0\sim80^\circ\text{C}$ 、時間 $1\text{分}\sim24\text{時間}$ で処理することができる。例えば、ポリプロピレンやポリ塩化ビニル繊維の場合は、オゾン濃度 $10\sim80\text{ mg/l}$ で、室温下、 $20\sim30\text{分}$ 程度の処理が適当である。また、フィルム形状の場合は、オゾン濃度 $1\sim20\text{ mg/l}$ 程度で、室温下、 $30\text{分}\sim6\text{時間}$ 程度の処理が適当である。空気をを用いた場合の発生オゾン濃度は酸素を用いた場合の約50%となる。

【0030】オゾン処理によりポリオレフィンおよび他の高分子材料の表面には酸化を主とする反応によって、過炭酸基 ($-\text{C}-\text{O}-\text{OH}$) が導入され、その一部は水酸基 ($-\text{OH}$) やカルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$) 等の官能基に変化すると推定される。

【0031】「プラズマ処理工程」高分子材料をアルゴン、ネオン、ヘリウム、窒素、二酸化窒素、酸素、空気等を含む容器内におき、グロー放電により生ずるプラズマにさらし、材料の表面に酸素、窒素などを含む官能基を導入することを目的とする。アルゴンやネオンなどの不活性ガスが低圧で存在する場合、高分子材料表面は発生したプラズマの攻撃を受け、その表面にラジカルが発生すると考えられている。その後、空気に晒されることにより、ラジカルは酸素と結合して、高分子材料表面には、過炭酸基やカルボニル基、アミノ基などが導入されると考えられている。なお、微量の窒素、二酸化炭素、酸素または空気中でのプラズマ処理によって、直接、官能基が導入されると考えられている。プラズマ発生 of 放電形式は、(1) 直流放電および低周波放電、(2) ラジオ波放電、(3) マイクロ波放電 等に分類される。

【0032】「紫外線照射処理」紫外線を照射する光源

として、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ等を用い、空気中で高分子材料の表面に紫外線を照射する方法である。照射前に紫外線吸収性溶剤で高分子材料の表面を処理してもよい。紫外線の波長は適宜選択できるが、360nm以下が好ましい。高分子材料に紫外線が照射されると、成形物の表面領域の二重結合等の化学構造に紫外線が吸収され、吸収されたエネルギーにより化学結合が切断され、生成したラジカルに空気中の酸素が結合し、中間に過酸化物構造を経由するなどして、カルボニル基、カルボキシル基等を生成すると考えられている。

【0033】「高圧放電処理」トンネル状の処理装置内に、処理される高分子材料を移動させるためのベルトコンベアーを設置し、高分子材料を移動させながら、処理装置の内側の壁面に多数付けられた電極間に数十万ボルトの高電圧を加え、空気中で放電させて処理する方法である。放電によって空気中の酸素と被処理物の表面が活性化され、高分子材料の表面に酸素が取り込まれ、極性基が生成すると考えられている。

【0034】「コロナ放電」接地された金属ロールとそれに数mmの間隔で置かれたナイフ状電極との間に数千ボルトの高電圧をかけてコロナ放電を発生させ、この放電中の電極-ロール間を被処理高分子材料を通過させる方法である。この方法はフィルムまたは薄様物の処理に適している。

【0035】「ビニル単量体のグラフト化の工程」表面を活性化処理した高分子材料には、次いでビニル単量体をグラフト化する処理を行う。グラフト化はグラフト共重合とも言われる。グラフト化は適宜の方法で行うことができるが、更に好ましくは、オゾン処理またはプラズマ処理による表面活性化の後、紫外線照射または触媒を用いて行う方法がある。

【0036】グラフト化に使用するビニル単量体は、炭素数3~20が好ましい。本発明においてビニル単量体とは、広義に用いられ、ビニル重合に供される重合可能なビニル化合物とビニリデン化合物および炭素-炭素二重結合を有する化合物を示している。ビニル基またはビニリデン基または炭素-炭素二重結合の他に、アミド基、エステル基、フェニル基、エーテル基等を有していてもよい。

【0037】好ましい化合物の具体例は、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸エステルまたはその誘導体（例： α -ヒドロキシエチルメタクリレート）、酢酸ビニル、ビニルエーテル類、ビニルカルバゾール、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニルなど、および、塩化ビニリデン、ふっ化ビニリデン、イソブチレンなどがあげられる。また、炭素-炭素二重結合を有する化合物では、無水マレイン酸、クロトン酸、四ふっ化エチレン、三ふっ化塩化エチレンなど、また、炭素-炭素二重結合を二個有する

化合物、例えば、ブタジエン、クロロブレン、イソブレンなども適用可能である。これらは、単独で用いても適宜混合して用いてもよい。グラフト化処理後は、高分子材料に付着したホモポリマーおよび未反応のビニル単量体を、適当な溶媒で洗浄または抽出除去する必要がある。溶媒は、用いたビニル単量体の種類によって異なる。例えば、アクリルアミドは、水が適当であり、MMAからスチレンはクロロフォルムやトルエンが有効である。

【0038】グラフト率（未処理高分子材料に対するグラフトポリマーの重量%）は、具体例に示すように高分子材料とビニル単量体およびグラフト化の方法により異なる。好ましいグラフト率はグラフト化高分子材料の用途により異なる。接着性・メッキ性の改良のためには、0.5%~40%、染色性のためには、1~50%が好ましい。なお、グラフト率が数十%を越える場合は、吸着剤や新素材としての用途が考えられる。

【0039】「紫外線照射によるグラフト化の工程」表面を活性化処理した高分子材料には、紫外線照射しつつビニル単量体をグラフト化する処理を行う。本発明において、紫外線とは、可視光線を含んだ180nm~600nmの波長の光またはこれらを含む光を使用してもよい。300nm~500nmの波長のもの、あるいは365または366nmを中心とする範囲の光を使用することが有効である。但し、より短波長の光照射では材料強度の低下を引き起こしやすいので不都合であり、またより長波長の光照射では反応が起こりにくいので不都合である。

【0040】この波長範囲の紫外線は、公知の低圧または高圧水銀ランプ、蛍光ランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプまたは紫外線レーザー発生装置から発生するものを用いることができる。不必要な波長領域をカットするために適宜フィルターを使用することが出来る。

【0041】グラフト化は、ビニル単量体を単独または複数で、他の不活性な気体もしくは液体で希釈もしくは溶解して、気相もしくは液相で使用し、表面を活性化処理した高分子材料の表面にビニル単量体を存在させた状態で紫外線を照射して行う。メタクリル酸メチルやスチレンのような非水溶性ビニル単量体の場合は例えば、アルコールや酢酸エステル溶液で、アクリル酸やアクリルアミドは水溶液で使用する事ができる。高分子材料がポリオレフィンのように水溶性の場合は、アクリル酸やアクリルアミドはアルコールやアセトンなどの水溶性有機溶剤と水を混合した溶液として用いることが好ましい。

【0042】グラフト化時の温度は、20~60℃が適当であるが、目的によっては、これより高い方が反応性はよい。

【0043】紫外線照射下のグラフト効率を上げるため

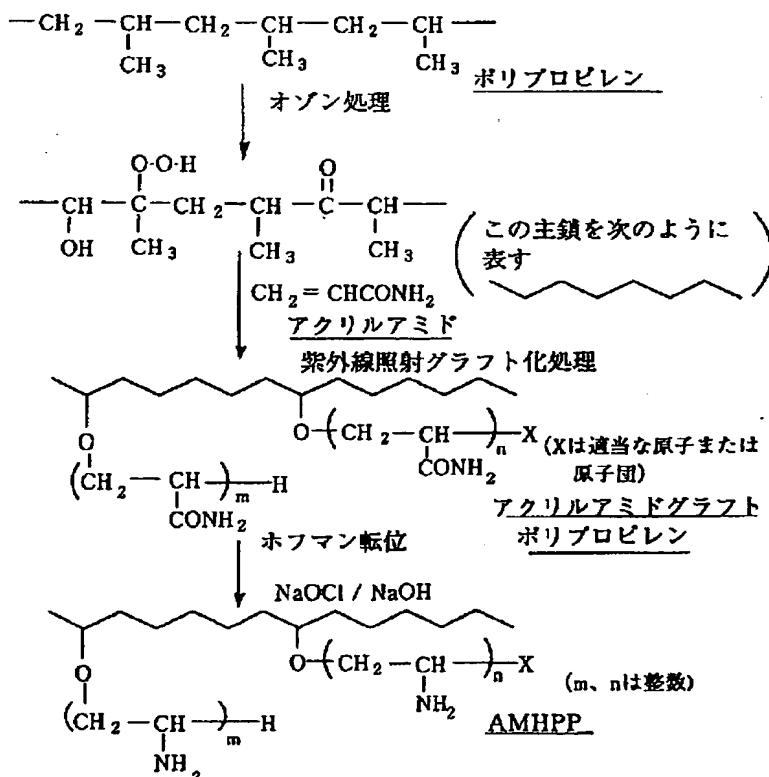
にベンゾフェノン、過酸化水素、その他の過酸化物等の反応触媒または光増感剤を反応容器内に存在させることができる。ただし、存在させなくても反応させることができる。

【0044】紫外線照射は、目的とする表面改質の程度・ビニル単量体の種類・温度を考慮して照射時間と光の強度を適宜設定することにより行われる。

【0045】たとえば、ポリプロピレン繊維の場合には、厚さ1~2mmの硬質ガラス製容器にビニル単量体の溶液とオゾン処理されたポリプロピレン繊維を入れ、容器内を窒素雰囲気とする。次に400wの紫外線ランプからフィルターにより、360から400nm付近を中心とする紫外線を取り出し、ランプ表面から反応容器の底までの距離を15.5cmとして照射する。反応温度は40~50℃、反応時間は2~4時間が適当である。反応容器の過熱を防ぐため、ランプと容器の間の空間および容器を空冷する。

【0046】「触媒によるグラフト化の工程」オゾン処理またはプラズマ処理等の表面活性化処理によって、高分子材料の表面には水酸基、アミノ基、ヒドロペルオキシド基、カルボニル基などの官能基が生成する。なお、触媒を用いる場合のグラフト化のための表面活性化の処理は、紫外線照射によるグラフト化を行う場合より過度に行う必要がある。これらの材料を、ビニル単量体単独

各工程における反応の機構



またはビニル単量体の溶液に漬け、グラフト化を開始する触媒、例えば、硝酸セリウム(IV)アンモニウム、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、アゾビスイソブチロニトリルなどを加えて、所定の温度・時間置く。

【0047】「ホフマン転位(ホフマン反応)」本発明において、グラフト化されたビニル単量体由来のアミド基(—CONH₂)をホフマン転位させるのは、それによって生成したアミノ基(—NH₂)によって染色性をいっそう改善するためである。ホフマン転位は通常の方法で行うことができる。すなわち、グラフト化されたポリオレフィンおよび他の高分子材料を水酸化ナトリウムの水溶液に漬け、次亜塩素酸ナトリウム(または次亜臭素酸ナトリウム)水溶液を加えることによって簡単に行うことができる。またはアミド基にアルカリの存在下で臭素または塩素を作用させて加水分解してもよい。反応温度および時間は適宜選択できる。

【0048】ポリプロピレン成形物とアクリルアミドを使用した場合の、オゾン処理、紫外線照射グラフト化処理およびホフマン転位の各工程における反応の概略を化学式1に示す。

【0049】

【化1】

【0050】なお、プラズマ処理、紫外線照射処理、高圧放電処理等の各種活性化処理の場合において、高分子

材料の表面に種々の官能基が形成されると考えられ、紫外線照射によるグラフト化は化学式1と同様の機構で進行すると考えられる。触媒によるグラフト化は、活性化処理により形成された官能基またはその周辺が、触媒による反応を受けて、部分的な化学結合の開裂が起こり、生成した活性部分（ラジカルやイオン）からグラフト化が進行すると考えられる。例えば、セリウム（IV）塩を用いた場合は、セリウム（IV）イオンが、高分子材料の一部を酸化して、活性なラジカルが生成し、そのラジカルからグラフト化が開始されると考えられる。過酸化

【0051】ホフマン転位を必要としない場合は、各種単量体をアミド基を有する単量体の代わりに用いてグラフト化処理を行い、終了してよい。

【0052】「染色および染料」上述の表面処理改質法は染色の前処理法として有効である。活性化処理後、メタクリル酸メチル、スチレン、酢酸ビニルのような疎水性ビニル単量体をグラフト化したポリプロピレン繊維は、分散染料で濃厚に染色される。分散染料とは、アセテート・ポリエステル染色用に開発された染料で、化学構造上、アミノアゾ系、アミノアントラキノン系を主体するものである。ポリプロピレンの耐熱温度は、ポリエステルほど高くないので、染色の際、助剤としてのキャリアーを用いる。キャリアーとしては、*o*-フェニル・フェノール、ジメチルテレフタレート、メチルナフタレン系化合物、クロルベンゼン系化合物、ジフェニル系化合物の利用が可能である。

【0053】アクリルアミドをグラフト化後、ホフマン転位を行った高分子材料、特にポリオレフィン繊維、ポリ塩化ビニル繊維等は、（1）酸性染料、（2）カチオン染料、（3）バット染料、（4）植物染料での染色が可能となる。汎用的な直接染料、反応染料では実用的な染色が得られにくい。なお、硫化染料、ナフトール染料等でも染色可能である。

【0054】酸性染料とは、絹や羊毛などのタンパク質繊維とナイロン繊維の染色に主として用いられる染料で、化学構造上、アゾ系、アントラキノン系、トリフェニルメタン系、キサンテン系等がある。スルホン酸ナトリウム基のような陰イオン性の基をもち、繊維とイオン結合をする。

【0055】カチオン染料とは、主にアクリル繊維の染色用として用いられる染料である。化学構造上、分子に陽イオンを有する。オーラミンO（C. I. Basic Yellow 2）、マラカイト・グリーン（C. I. Basic Green 4）、ローダミンB（C. I. Basic Violet 10）、クリスタルバイオレ

ット（C. I. Basic Violet 3）、メチレン・ブルー（C. I. Basic Blue 9）などが代表的である。

【0056】バット染料とは建染め染料とも言われ、インジゴが代表的である。化学構造上、インジゴ系とアントラキノン系があり、染色に際しては、還元剤を用いる。

【0057】植物染料とは、種々の植物の根、幹、樹皮、葉、花、実などから抽出された色素を主成分とする染料である。あかね、かりやす、くちなし、すおう、むらさき、たまねぎ、やしや、くりなど多くの材料が有用である。染色に際しては、媒染剤として、2価以上の金属化合物（鉄、銅、アルミニウム、クロム等の塩）を用いる。

【0058】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0059】（実施例1）オゾン処理と紫外線照射によるポリプロピレン繊維とメタクリル酸メチル（MMA）の反応

ポリプロピレン繊維（関西衣生活研究会販売品 170 d（デニール）の糸（1本の糸は単繊維20本からなる）の平織布0.3 g（サイズ50 x 50 mm））を厚さ1.5 mm、容積200 mlの硬質ガラス製容器に入れ、オゾン発生機（日本オゾンON-1-2型）に流量100 ml/minの酸素を導入し、40 mg/lの濃度のオゾンを発生させ、20分間処理した。次に、オゾンを含まない酸素を10分間吹き込んだ。オゾン処理繊維の赤外線吸収スペクトルを測定して、ベースライン法より求めた、1710 cm⁻¹の吸光度と973 cm⁻¹の吸光度の比は、0.08であった。オゾンの濃度はヨウ素滴定により求めた。

【0060】次に、メタノール15 ml、MMA 1 gを加え、反応容器を窒素雰囲気にしてから、高圧水銀ランプ（東芝高圧水銀灯H400P）を15.5 cmの距離から3時間照射した。温度は45℃とした。反応容器の内容物を大量のメタノール中に投入した。MMAポリマーの付着したポリプロピレン繊維を取り出し、トルエン100 mlによる洗浄を3回（室温下、洗浄時間2時間/1回）、ホモポリマー（MMAの単独重合体）を除去した。処理材料を乾燥した。グラフト率は16%であった。

【0061】図1に未処理のポリプロピレン繊維（1）と得られたMMAグラフトポリプロピレン繊維（2）のフーリエ変換赤外線吸収スペクトル（KBr錠剤法）を示す。（1）と（2）のスペクトルを比較すると、

（2）のスペクトルにおいて、MMAのカルボキシル基に基づく強い吸収が1738 cm⁻¹付近に観測されることよりグラフト化していることがわかる。

【0062】（実施例2）オゾン処理と紫外線照射によ

るポリプロピレン板とアクリルアミドの反応
長さ50mm、幅10mm、厚さ1mmのポリプロピレン板2枚(重量0.986g)を硬質ガラス製三角フラスコに入れ、オゾン発生機(日本オゾンON-1-2型)に流量100ml/minの酸素を流し、40mg/lの濃度のオゾンを発生させ、これを三角フラスコに導入し、40分間処理した。次に、オゾンを含まない酸素を10分間吹き込んだ。オゾンの濃度はヨウ素滴定より求めた。

【0063】三角フラスコに、アクリルアミド0.986g、過酸化水素3%水溶液1ml、水10ml、メタノール5mlを加えた。反応容器を窒素雰囲気にして、高圧水銀ランプ(東芝高圧水銀灯H400P)を15.5cmの距離から3時間照射した。温度は45℃とした。次に容器の内容物を大量の水中に投入した。アクリルアミドのポリマーの付着したポリプロピレン板を取り出し、水100mlによる煮沸洗浄を3回行った。得られた処理ポリプロピレン板を乾燥した。グラフト率は1.12%であった。

【0064】(実施例3) 接着強度試験
実施例2で得られたグラフト化ポリプロピレン板、オゾン処理のみを行ったポリプロピレン板、未処理ポリプロピレン板について市販の二液混合型エポキシ接着剤(コニシ株式会社ボンドクイック5)による接着を行い、引張せん断接着強さ試験を行った。試験片は、長さ25mm、幅5mm、厚さ1mmの板2枚について、接着面積25mm²、接着剤量100mg、接着剤乾燥時間5時間で接着したものである。

【0065】試験の条件: 引張試験機 今田製作所SV-55-0-20-M、引張速度30mm/分、試験片サイズ 幅5mm、長さ50mm、つかみ部長さ 8.5mm、引張部分長さ 28mm。

【0066】接着強さは、未処理ポリプロピレン板: 0.4kg/cm²、オゾン処理ポリプロピレン板: 16.0kg/cm²、アクリルアミドグラフトポリプロピレン板: 30.4kg/cm²であった。

【0067】オゾン処理のみによるポリプロピレン成形物の接着性の改良が行われているが、本発明によりグラフト化したポリプロピレンでは接着強さがさらに増大することがわかった。アクリルアミドのグラフト化によりポリプロピレンの表面の極性が増し、極性接着剤との親和力が増したと解釈された。

【0068】(実施例4) オゾン処理と紫外線照射によるポリ塩化ビニル繊維とMMAの反応
ポリ塩化ビニル繊維(関西衣生活研究会販売品 75d(デニール)の糸(1本の糸は単繊維25本からなる)の平織布0.15g(サイズ50x50mm))を厚さ1.5mmの硬質ガラス製容器に入れ、オゾン発生機(日本オゾンON-1-2型)より酸素を100ml/minの流量で流し、濃度50mg/lのオゾンを発生

させて、45分間処理した。次に、オゾンを含まない酸素を10分間吹き込んだ。オゾン処理繊維の赤外線吸収スペクトルにおいて、生成カルボニル基に基づく1736cm⁻¹付近の吸光度と未変化の結晶部分C-C1基に基づくとみられる700cm⁻¹付近の吸収の吸光度の比は、0.08であった。

【0069】次に、処理した塩化ビニル繊維に、メタノール10ml、MMA2.3gを加え、反応容器を窒素雰囲気にしてから、高圧水銀ランプ(東芝高圧水銀灯H400P)を15.5cmの距離から3時間照射した。温度は45℃とする。反応容器の内容物を大量のメタノール中に投入した。MMAポリマーの付着したポリ塩化ビニル繊維を取り出し、トルエン100mlによる洗浄を3回行い(室温下、洗浄時間2時間/1回)、ホモポリマー(MMAの単独重合体)を除去した。処理材料を乾燥した。グラフト率は35%であった。

【0070】図2に未処理のポリ塩化ビニル繊維(1)、1時間オゾン処理したポリ塩化ビニル繊維(2)と得られたMMAグラフトポリ塩化ビニル繊維(3)のフーリエ変換赤外線吸収スペクトル(拡散反射法)を示す。(1)および(2)と(3)のスペクトルを比較すると、(3)のスペクトルにおいて、MMAのカルボキシル基に基づく強い吸収が1736cm⁻¹付近に観測される。また、MMAに基づく吸収は1150、1480、750cm⁻¹付近にも見られる。これらの吸収の位置を、図中において、矢印と数値で示す。これらのことから、ポリ塩化ビニルにMMAがグラフト化しているとみられた。なお、(1)のスペクトルにおいて、1736cm⁻¹付近に小さい吸収ピークが見られるので、未処理のポリ塩化ビニルは、多少酸化されていると見られた。(2)のオゾン処理したポリ塩化ビニルのスペクトルにおける1736cm⁻¹付近の吸収の強度は、未処理のポリ塩化ビニルのスペクトルに見られる吸収に比べて強度が同程度であるので、実験条件下では、ポリ塩化ビニル繊維のオゾン酸化による変化はかなり少量と見られた。

【0071】(実施例5) オゾン処理と紫外線照射によるポリプロピレン繊維とアクリルアミドの反応
ポリプロピレン繊維(関西衣生活研究会販売品 170d(デニール)の糸(1本の糸は単繊維20本からなる)の平織布0.3g(サイズ50x50mm))を厚さ1.5mmの硬質ガラス製容器に入れ、オゾン発生機(日本オゾンON-1-2型)に流量100ml/minの酸素を導入し、40mg/lの濃度のオゾンを発生させ、これを容器に導入し、20分間吹き込んだ。次に、オゾンを含まない酸素を10分間吹き込んだ。オゾン処理繊維の赤外線吸収スペクトルにおいて、ベースライン法より求めた、1710cm⁻¹の吸光度と973cm⁻¹の吸光度の比は、0.07であった。

【0072】次に、処理繊維に、アクリルアミド0.4

g、水10ml、メタノール5mlを加えて、反応容器を窒素雰囲気にした。高圧水銀ランプ（東芝高圧水銀灯H400P）を反応容器まで15.5cmの距離から3時間照射した。温度は45℃とした。次に容器の内容物を大量の水中に投入した。アクリルアミドのポリマーの付着したポリプロピレン繊維を取り出し、水100mlによる煮沸洗浄を3回行った。グラフト率は6%であった。この場合、過酸化水素は加えなかった。

【0073】（実施例6）ホフマン転位による処理
実施例5で得られたアクリルアミドグラフトポリプロピレンを水に入れ、水酸化ナトリウムでアルカリ性にしてから、次亜塩素酸ナトリウムを加えて、ホフマン転位を行った。反応物の仕込量：グラフトポリプロピレン0.3g、水20ml、水酸化ナトリウム0.2g、次亜塩素酸ナトリウム（5%水溶液）1ml。反応時間、温度はそれぞれ1時間、50℃。

【0074】なお、ホフマン転位により、アクリルアミドのアミド基はアミノ基に変わることが知られている。この操作で得られた処理ポリプロピレンを以下、AMHPPと略称する。

【0075】図3に未処理ポリプロピレン繊維、オゾン処理ポリプロピレン繊維（実施例5のオゾン処理で得られたもの）、アクリルアミドグラフトポリプロピレン繊維（実施例5で得られたもの）、およびAMHPP繊維（実施例6で得られたもの）の各フーリエ変換赤外線吸収スペクトル（拡散反射法）をそれぞれ示す。未処理ポリプロピレン（1）と比較すると、オゾン処理ポリプロピレン（2）には酸化により生成したカルボニル基の吸収が1710cm⁻¹付近に見られる。アクリルアミドグラフトポリプロピレン（3）では1610cm⁻¹、1670cm⁻¹付近にアミド基による吸収が見られる。これをホフマン転位させたもの（4）では、1630cm⁻¹と1670cm⁻¹に吸収ピークがみられるが、吸光度は大幅に減少している。すなわち、アミド基の量が減少したことがわかり、ホフマン転位によるアミド基からアミノ基への変化を示唆しているとみられる。

【0076】（実施例7）プラズマ処理と紫外線照射によるMMAとポリプロピレンの反応
ポリプロピレン繊維（関西衣生活研究会販売品 170d（デニール）の糸（1本の糸は単繊維20本からなる）の平織布0.3g（サイズ50x50mm））に0.6mmHgの空气中で内部電極型の装置を用いて1

分間の放電処理を行い、一旦布を装置から取り出して空気に10分間触れさせた。この試料を硬質ガラス製の三角フラスコに入れ、メタノール15ml、MMA1gを加え、容器を窒素雰囲気にした。容器の底面から高圧水銀ランプ（東芝高圧水銀灯H400P）を15.5cmの距離にて3時間照射した。温度は45℃とした。反応容器の内容物を大量のメタノール中に投入した。MMAポリマーの付着したポリプロピレン繊維を取り出し、トルエン100mlによる洗浄を3回（室温下、洗浄時間2時間/1回）、ホモポリマー（MMAの単独重合体）を除去した。処理材料を乾燥した。グラフト率は4%であった。

【0077】（実施例8）オゾン処理と触媒によるアクリルアミドとポリプロピレンの反応

ポリプロピレン繊維（関西衣生活研究会販売品 170d（デニール）の糸（1本の糸は単繊維20本からなる）の平織布0.3g（サイズ50x50mm））を厚さ1.0mmの硬質ガラス製容器に入れ、オゾン発生機（日本オゾンON-1-2型）より濃度40mg/lのオゾンを含む酸素を100ml/分の流量で3時間吹き込んだ。次に、オゾンを含まない酸素を10分間吹き込んだ。

【0078】次に、アクリルアミド0.4g、硝酸セリウムアンモニウム3mg、水10ml、メタノール5mlを加えて、反応容器を窒素雰囲気にした。温度は70℃、反応時間は4時間とした。次に容器の内容物を大量の水中に投入した。アクリルアミドのポリマーの付着したポリプロピレン繊維を取り出し、水100mlによる煮沸洗浄を3回行った。グラフト率は3.5%であった。

【0079】（実施例9）引張強度試験

実施例1、4、6、7、8で得られた処理繊維と未処理の繊維についての引張強度を測定した。ポリプロピレン糸は1本、ポリ塩化ビニル糸は2本について測定した。引張試験の条件：引張試験機 今田製作所SV-55-0-20-M、引張速度30mm/min、試験片 長さ50mmの糸1本（太さ170d）、つかみ部分長さ11mm、引張部分長さ28mm、温度25℃。結果は、表1のようであった。表ではアクリルアミドをAAMとした。

【0080】

【表1】

繊維の種類	引張強度
未処理ポリプロピレン繊維	6.06 g/d
MMAグラフトポリプロピレン繊維 (実施例1)	6.18 g/d
AMHPP繊維 (実施例6)	5.92 g/d
MMAグラフトポリプロピレン繊維 (実施例7)	5.60 g/d
AAMグラフトポリプロピレン繊維 (実施例8)	4.15 g/d
未処理ポリ塩化ビニル繊維	3.73 g/d
MMAグラフトポリ塩化ビニル繊維 (実施例4)	3.63 g/d

【0081】(実施例10)ぬれ試験：実施例5で用いたものと同一の未処理ポリプロピレン(1)、実施例5と同様の方法で得られたオゾン処理ポリプロピレン

(2)、実施例5と同様の方法で得られたアクリルアミドグラフトポリプロピレン(3)、および実施例6と同様の方法で得られたAMHPP(4)の各布について、水に対する「ぬれ」の試験を行った。水の接触角は自家製の装置で求めた。すなわち、注射器から、直径1mm程度の水滴を試験布の表面に滴下したものを、レンズで

【0082】接触角は、次のようであった。未処理ポリプロピレン 129°、オゾン処理(1時間)ポリプロピレン 123°、オゾン処理(3時間)ポリプロピレン 105°。

【0083】アクリルアミドグラフトポリプロピレン(3)、AMHPP(4)については接触角は100°以下とみられた。

【0084】なお、各試料を水に入れると「(1)は水をはじき、(2)は部分的にゆるやかに濡れる、(3)と(4)は水によく濡れる」ということが観察された。

【0085】また定性的に、(3)と(4)は静電気がおこりにくいことが観察された。

【0086】(実施例11)染色：未処理ポリプロピレン布、実施例5と同様の方法で得られたオゾン処理ポリプロピレン布、実施例1および実施例5と同様に得られたグラフトポリプロピレン布または実施例6と同様に得られたAMHPP布、および未処理ポリ塩化ビニル布、実施例4と同様に得られたオゾン処理ポリ塩化ビニル布、MMAグラフトポリ塩化ビニル布について、それぞれ同条件で染色実験を行った。以下、各染色の実施例を示す。

【0087】(1)MMAグラフトポリプロピレン布の染色

実施例1と同様に得られたMMAグラフトポリプロピレン布0.3gにつき、ポリエステル用分散染料(三菱化成(株)製ダイアニックス レッドAC-E、ブルーAC-E、ターキッシュブルーAC-Eの各々)40mgを水75mlに分散させた。別に、水25mlに

キャリアー剤(オルトフェニルフェノールのナトリウム塩)50mgをまぜ、アニオン界面活性剤2mgを加えてよく乳化した。両液を混ぜて、酢酸を加えて、pH=5付近にした。布を加えて、30分間煮沸した。布は洗剤水溶液で煮沸洗浄後、水洗して乾燥した。かなり濃厚な染色ポリプロピレン布を得た。

【0088】同染色法によって、未処理ポリプロピレン布、およびオゾン処理ポリプロピレン布はほとんど染色されなかった。

【0089】(2)MMAグラフトポリ塩化ビニル布の染色

布0.3gにつき、ポリエステル用分散染料(三菱化成(株)製ダイアニックス レッドAC-E、ブルーAC-E、ターキッシュブルーAC-Eの各々)40mgを水75mlに分散させた。別に、水25mlにキャリアー剤(オルトフェニルフェノールのナトリウム塩)50mgをまぜ、アニオン界面活性剤2mgを加えてよく乳化した。両液を混ぜて、酢酸を加えて、pH=5付近にした。布を加えて、30分間煮沸した。布は洗剤水溶液で煮沸洗浄後、水洗して乾燥した。かなり濃厚な染色布を得た。

【0090】同染色法によって、未処理ポリ塩化ビニル布、およびオゾン処理ポリ塩化ビニル布も染色されたが、MMAグラフトポリ塩化ビニルが最も濃厚に染色された。

【0091】(3)AMHPP布の染色

【0092】(3-1)酸性染料による染色

酸性染料(日本化薬(株)製カヤノールイエローN5G、カヤノールレッドNBの各々)2%水溶液50mlに、AMHPP布0.3gを入れ、30分間、加熱した。布を取り出し、洗剤水溶液で煮沸洗浄後、水洗して乾燥し、染色ポリプロピレン布を得た。

【0093】同方法によって、未処理ポリプロピレン布、およびオゾン処理ポリプロピレン布はほとんど染色されなかった。アクリルアミドグラフトポリプロピレン布はわずかに染色された。

【0094】(3-2)カチオン染料による染色：カチオン染料(マラカイトグリーン、ローズ、マゼンタの各々)の1%水溶液50mlに、AMHPP布0.1gを

入れ、25分間、加熱した。布を取り出し、洗剤水溶液で煮沸洗浄後、水洗して乾燥し、染色ポリプロピレン布を得た。かなり濃厚な染色が実現した。

【0095】本方法では、未処理ポリプロピレン布はほとんど染色されなかった。オゾン処理ポリプロピレン布は薄い濃度に染色された。アクリルアミドグラフトポリプロピレン布はわずかに染色された。

【0096】(3-3) バット染料による染色 バット染料(桐山ウシオ染料(桐山染料店販売品)の青(カラーインデックス番号C. I. Vat Blue 1)、紫、カラシ、鉄、オリーブグリーンの各々) 0.02g に小量のアルコールを加えて練り、水50ml、水酸化ナトリウム0.01g、ハイドロサルファイトナトリウム0.06gを加えて、80℃に10分加熱して、染料のロイコ体水溶液を作った。これに、AMHPP布0.1gを入れ、60分間おいた(40℃程度に加熱)。得られた染色布は、洗剤水溶液で数回煮沸洗浄した。さらに、余分な染料はアルコールで洗浄除去した。かなり濃厚な染色布が得られた。

【0097】同染色法によって、オゾン処理ポリプロピレン布、アクリルアミドグラフトポリプロピレン布はAMHPP布ほど濃色ではないが、幾分かよく染色された。未処理ポリプロピレン布は薄い濃度に染色された。

【0098】(3-4) 植物染料による染色 植物染材(乾燥したすおう、くちなし、かりやす、玉ねぎの外皮の各々)の煮沸水溶液50mlに、AMHPP

布0.2gを入れ、30分間煮沸した。布を取り出し、洗剤水溶液で煮沸洗浄後、乾燥して染色布を得た。

【0099】同方法によって、未処理ポリプロピレン布、オゾン処理ポリプロピレン布およびアクリルアミドグラフトポリプロピレン布は染色されなかった。

【0100】(4) 染色堅ろう度

耐光堅ろう度は、それぞれの染料の本来の堅ろう度に従った。すなわち、分散染料、カチオン染料は5~6級、酸性染料は4~5級、バット染料は5~7級、植物染料は2級程度であった。

【0101】洗濯堅ろう度は、分散染料、カチオン染料は3~5級、酸性染料3~5級、バット染料は4~5級、植物染料は2~4級程度であった。

【0102】

【比較例】ポリプロピレン繊維(中尾フィルター販売品50d(デニール)の糸(1本の糸は単繊維15本からなる)の平織布0.1g(サイズ50x50mm))をオゾン濃度60mg/lで、1~3時間処理した。処理繊維について、実施例11と同様の染色を行ったが、著しい染色性の改良は見られなかった。処理繊維の引張強度は表2に示すように、オゾン処理時間の経過に伴って、実用に供さない程度に低下した。引張強度は東洋精機製テンシロンUTM-3を用い、長さ4cmのたて糸70本について、引張速度20mm/min、つかみ部分長さを両端から1cmとして測定した。

【表2】

オゾン処理時間(時間)	引張強度(g/d)
0	4.60
1	2.35
2	1.70
3	1.31

【発明の効果】従来のグラフト化の方法で高分子材料の表面改質を行う場合は、高分子に水酸基、カルボキシル基、アミノ基など、反応の開始を促す官能基を含んでいる必要があった。そのために、反応基質としてはポリエステル、ナイロン、セルロース、タンパク質などが有効であった。また、プラズマ重合による改質では反応に用いられる化合物には制限があり、生成物の構造は明瞭ではなかった。また、従来の表面活性化処理方法では、高分子材料の表面特性を大きく変えることは困難であった。本発明によれば、従来の活性化処理用の設備、または、比較的簡単なオゾン処理および紫外線照射グラフト化工程または触媒によるグラフト化工程を組み合わせることにより、高分子材料の種類を問わず、その表面特性を染色・塗装・メッキ性・印刷・接着等にすぐれたものに改質できる。特に、化学反応が受けにくいといわれるポリオレフィン・ポリ塩化ビニル・ポリ塩化ビニリデン

等については、従来、強度低下を伴わずに表面改質をすることは非常に困難であったが、本発明により、その優れた物理的性質を損なわずに、染色・塗装・メッキ性・印刷・接着等の諸性質を大きく改善でき、繊維製品・自動車部品・電気部品・各種工業材料・家庭用品等、利用範囲を飛躍的に拡大させることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】未処理ポリプロピレン(1)、MMAグラフトポリプロピレン(2)のKBr錠剤法によるフーリエ変換赤外線吸収スペクトルを示す。

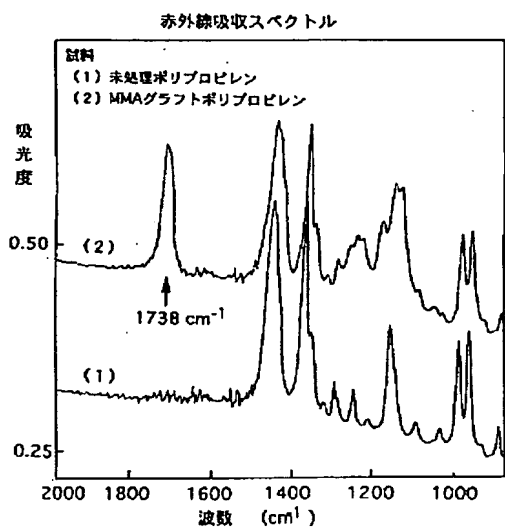
【図2】未処理ポリ塩化ビニル(1)、オゾン処理ポリ塩化ビニル(2)、MMAグラフトポリ塩化ビニル(3)の拡散反射法によるフーリエ変換赤外線吸収スペクトルを示す。

【図3】未処理ポリプロピレン(1)、オゾン処理ポリプロピレン(2)、アクリルアミドグラフトポリプロピ

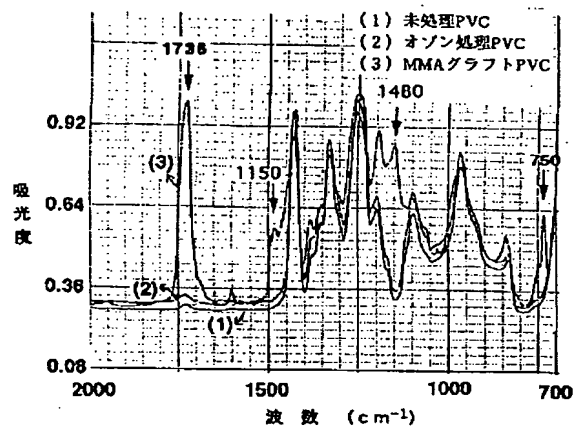
レン (3)、AMHPP (アクリルアミドグラフト・ホフマン転位処理ポリプロピレン) (4) の拡散反射法に

よるフーリエ変換赤外線吸収スペクトルを示す。

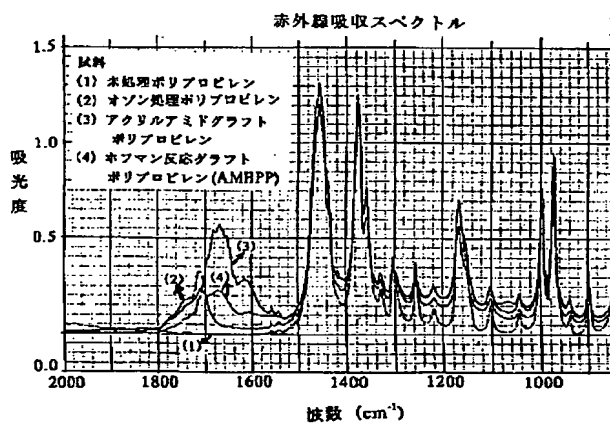
【図 1】



【図 2】



【図 3】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

D 0 6 M 14/18

D 0 6 P 5/00

識別記号

D B A

D B E

D B C

1 0 4

弁内整理番号

F I

技術表示箇所

5/20

Z

E

D